

明細書

多層延伸成形物の製造方法

5 技術分野

本発明は、ガスバリアー性を有する包装材料ないし容器として適した透明な多層延伸成形物の製造方法に関する。得られる透明な多層延伸成形物は、食料品や医薬品などの包装材料ないし容器として有用である。

10 背景技術

ポリエステル系重合体、特に一般に「P E T樹脂」と呼ばれるポリエチレンテレフタレート（すなわち、テレフタル酸・エチレングリコール重縮合物）は、その透明性と硬さ、成形性の容易さなどからいわゆる「P E Tボトル」等のボトルを代表的な形状として、飲料物等の包装材料として広範に用いられている。

15 用いられる用途は年々拡大されており、内容物によっては酸素や炭酸ガスの透過を極力減らしたい場合があり、P E T樹脂のガスバリアー性向上が望まれている。

P E T樹脂のガスバリアー性向上の方法としてP E Tとポリグリコール酸樹脂の多層物が開示されている（Barbee、米国特許第4424242号明細書）が、その実施例によればこれら樹脂の2層を210°Cで張り合わせており、充分な接着性が得られないため剥離が起きやすく、外観不良や性能の維持が困難である等の不都合が予測される。

20 P E TボトルではP E Tを射出成形後、P E Tが結晶化しないうちに延伸プローするいわゆる「ホットパリソン方式」、あるいはP E Tを射出成形後、急冷して非晶とし（プリフォームと呼ぶ）、それをT_g以上に再加熱して延伸プローするいわゆる「コールドパリソン方式」によって成形されることが多い。

最近、ポリグリコール酸樹脂をこのP E T樹脂と多層化し、延伸プローして多層ボトルを成形する試みが検討されている。ところが、ポリグリコール酸樹脂は、結晶性が高いため、ホットパリソン方式でも、コールドパリソン方式でも、延伸プロー前に結晶化して白化してしまう。このように結晶化したポリグリコール酸樹脂を無理やり延伸しようとすると破裂や破断を起したり、延伸斑が生じやすい。このような困難のため、ポリグリコール酸樹脂を含有する透明なガスバリアー性ボトル等の多層延伸成形物を成形することは到底不可能と思われていた。

発明の開示

本発明は、ポリグリコール酸樹脂層を含むガスバリアー性の包装材料ないし容器として適した透明な多層延伸成形物の製造方法を提供することを目的とする。

5 本発明は少なくとも一層のポリグリコール酸樹脂層を含む樹脂積層体を加熱成形ならびに冷却後、再加熱して不透明化するまでポリグリコール酸樹脂層を結晶化させ、その後再加熱した樹脂積層体を延伸することを特徴とする透明な多層延伸成形物の製造方法を提供するものである。

本発明者等が上述の目的で各種の研究を行い、本発明に到達した経緯について若干付言する。

本発明者等は、ポリグリコール酸樹脂としてグリコール酸を一成分とする共重合体を用いてP E T等の他の熱可塑性樹脂と積層して得られた積層体は、 T_g 以上に加熱しても白化を伴なう結晶化を緩和しつつ延伸が可能であることを見出し、これに基づき一つの多層延伸成形物を提案している (WO 03/099562号公報)。

15 しかしながら、ポリグリコール酸樹脂を共重合体として用いるとその特徴とするガスバリアー性には不利な方向に働くので、共重合体とするとしてもグリコール酸含量はできるだけ高く、できればグリコール酸単独重合体を用いることがガスバリアー性包装材料ないし容器として適した多層延伸成形物を得るために好ましい。

これに対し、本発明者等は更に研究した結果、ポリグリコール酸含量が極めて高くガスバリアー性の高いポリグリコール酸樹脂を用いた場合において、従来とは異なりポリグリコール酸樹脂の結晶化を無理に抑制するのではなく、その一層を含む樹脂積層体をヘイズ値が40%以上という透視不可能な程度に白化する程のポリグリコール酸樹脂の結晶化を起させた後であっても、結晶化温度を超える温度に一様に加熱結晶化させてから延伸すると、むしろ延伸が円滑に達成されて、ヘイズ値が10%以下という程度に透明化した多層延伸成形物が得られることを見出した。これは、その後の検討によれば、一般の熱可塑性樹脂の T_g 以上、結晶化温度以下の延伸とは異なり、他の熱可塑性樹脂では検討されることのあった、いわゆる結晶延伸（例えば「ポリエチレンテレフタレートの結晶延伸」繊維学会誌第21巻第103(1965)第528~535頁。）の現象が起っているものと考えられる。すなわち顕著な白化を伴うほどに結晶化したポリグリコール酸分子鎖が結晶延伸により再配列して透明化したと考えられるが、このようにポリグリコール酸樹脂が、顕著な透明化を伴う結晶延伸適性を有することは今まで知られていなかつたことであ

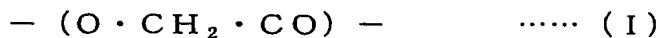
り、本発明者等にとっても極めて意外な発見であった。本発明はこのような知見に基づくものである。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明の多層延伸成形物の製造方法を、その好ましい態様について、順次説明する。

(ポリグリコール酸樹脂)

本発明により製造される多層延伸成形物の主たる構成層はポリグリコール酸樹脂(以下、しばしば「PGA樹脂」と称する)よりなる。ここで、PGA樹脂として10 は、下記式(I)



で表わされるグリコール酸単位を繰り返し単位として有する単独または共重合体が用いられる。上記グリコール酸単位は、グリコール酸、グリコール酸アルキルエステルまたはグリコール酸塩の重縮合によっても得られるが、より好ましくは、グリ15 コール酸の2分子間環状エステルであるグリコリド(GL)の開環重合により与えられる。

また本発明の多層延伸成形物においてポリグリコール酸樹脂層は、好ましくはガスバリアー性樹脂層として含まれる。特に他の熱可塑性樹脂との樹脂積層体において、10重量%以下の割合の層として含まれたときにおいても有効なガスバリアー性樹脂層として寄与することが好ましい。そのような優れたガスバリアー性樹脂を形成するためには、少なくとも80重量%以上、より好ましくは85重量%以上、特に好ましいくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上のポリグリコール酸(PGA)重合単位を含む共重合体(PGAコポリマー)が用いられるが、最高のガスバリアー性を得るためには、単独重合体(PGAホモポリマー)が選択されるべきである。このような高いPGA重合割合を有するPGA樹脂は結果的に高い結晶性を有し、本発明のPGA樹脂の結晶延伸を必須の要素とする多層延伸成形物の製造方法に極めて好ましく用いられるものである。

グリコール酸とともにPGAコポリマーを形成するために比較的少量割合で用いられるコモノマーとしては、例えば、シウ酸エチレン(即ち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン)、ラクチド類、ラクトン類(例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等)、カーボネート類(例

えばトリメチレンカーボネート等)、エーテル類(例えば1, 3-ジオキサン等)、エーテルエステル類(例えばジオキサン等)、アミド類(ϵ カプロラクタム等)などの環状モノマー; 乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸
5 またはそのアルキルエステル; エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール類と、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステル類との実質的に等モルの混合物; またはこれらの2種以上を挙げ
10 ことができる。なかでも、ラクチド(LA; Lラクチド(LLA)、Dラクチド(DLA)、DLラクチド(DLLA)などの光学異性体を含む)、トリメチレンカーボネート(TMC)およびカプロラクトン(CL)からなる群より選ばれるコ
モノマーが好ましい。

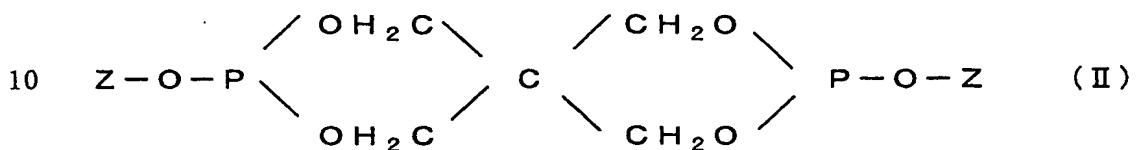
PGA樹脂は、ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を用いるGPC測定における重量平均分子量(ポリメチルメタクリレート換算)が5万~80万の範囲である
15 ことが好ましい。重量平均分子量が低過ぎると、強度が弱く、延伸時等にヒビあるいは割れが生じ易い。重量平均分子量が高過ぎると、多層成形時に樹脂層厚みが不均一になり、良好な延伸成形物が得られにくく溶融加工時のスクリューの剪断力で発熱し、PGA樹脂をペレットに加工する時や、あるいは成形物に加工する時、樹脂着色が進み、また溶融不良による斑(成形物のフローマーク)などが発生し外観不良になる。重量平均分子量12万~30万程度がより好ましい。

20 PGA樹脂は、本発明の結晶延伸を円滑に実施するための好ましい熱的特性として、好ましくは、T_g(ガラス転移温度)が30~55℃、より好ましくは35~50℃; T_{c1}(昇温過程の結晶化温度)が60~135℃、より好ましくは65~120℃; T_{c2}(降温過程の結晶化温度)が140~200℃、より好ましくは145~195℃; T_m(融点)が150~230℃、より好ましくは180~225℃、のものが用いられる。

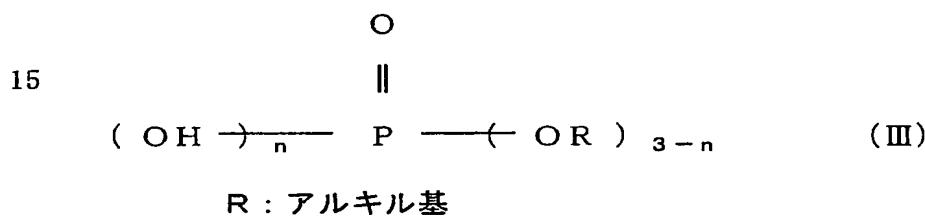
25 ポリグリコール酸樹脂層には、上記PGA樹脂に加えて他の熱可塑性樹脂を配合することもできるが、その場合でもポリグリコール酸樹脂層を構成する樹脂の80重量%以上でできるだけ高い割合のPGA重合単位により構成されることが好ましい。より好ましくは、PGA樹脂を単独(但し、その熱安定剤等の配合剤を含み得る)によりポリグリコール酸樹脂層を構成して、その結晶延伸を効果的に進めることが好ましい。

30 PGA樹脂には、その100重量部に対して、0.003~3重量部、より好ま

しくは0.005~1重量部の熱安定剤を加えることができる。熱安定剤としては、従来からポリマー用の酸化防止剤として知られる化合物の中から選択使用することができるが、なかでも、重金属不活性化剤、下式（II）で表わされるペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル、下式（III）で表わされる少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物、炭酸金属塩などが好ましい。これらの化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。



Z : アルキル基もしくはアリール基



(他の熱可塑性樹脂層)

20 本発明に従い、上記ポリグリコール酸樹脂層と積層して、他の熱可塑性樹脂層を設けることにより樹脂積層体が形成される。

他の熱可塑性樹脂としては、押出ラミネーション、ドライラミネーションまたはウエットラミネーション；コーティング；PGA樹脂との共押出、共射出等によるPGA樹脂層との積層の可能な任意の熱可塑性樹脂が用いられる。

25 より具体的には、好ましい他の熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル酸あるいはメタクリル酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリフェニレンスルフィドなどのスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂が用いられる。なかでも、ポリエステル系樹脂、特にジオール成分とジカルボン酸成分の少なくとも一方、好ましくはジカルボン酸、が芳香族である芳香族ポリエステル系樹脂が、用途に応じた所望の透明性、ガスバリアー性をともに満足した多層成形体を与えるため

に好ましく用いられる。

好ましい他の熱可塑性樹脂の別の例としては、P G A樹脂層とともに全体として生分解性の高い多層延伸成形物を与える他の生分解性樹脂、例えばポリ乳酸、コハク酸ーグリコール縮合体、ポリカプロラクトン等の他の脂肪族ポリエステル、部分芳香族ポリエステル（例えばコハク酸系部分芳香族ポリエステルであるデュポン社製「バイオマックス」）等がある。

（樹脂積層体）

多層延伸成形物、従って通常は、延伸に付される樹脂積層体中のポリグリコール酸樹脂層の構成割合は重量基準（厚さ基準とほぼ等しい）で1～10%の割合が好ましい。10重量%を超えると、樹脂積層体を延伸のために加熱するに際して結晶化が進み過ぎ、延伸のために多大な応力を必要とするとともに厚いポリグリコール酸樹脂層は結晶延伸によっても透明化が起りにくい傾向にあるからである。1重量%未満では、得られる多層延伸成形物のガスバリアー性が乏しくなり、透明性とともにガスバリアー性の良好な多層延伸成形物を得るという本発明の目的が達成し難くなる。

本発明法においては、上述したポリグリコール酸樹脂層と他の熱可塑性樹脂層の樹脂積層体を共押出、共射出あるいは押出ラミネート等の方法により形成した後、一旦冷却する。多層延伸成形物製品がボトルの場合は、いわゆるプリフォームとして金型等で冷却後取り出される。この状態ではP G A樹脂は非晶質で透明である。20非晶なプリフォームは通常2～10mm程度の厚みを有しており、厚みが増すほどヘイズの値は高い傾向にあるが、厚さ3mmのヘイズは通常40%未満である。

フィルムやシート製品の場合は樹脂積層体は押し出し機から溶融加工して押出されたフィルムやシートとして得られる。通常はロール金型等で冷却され、グリコール酸系樹脂は非晶で透明なまま取り出される。非晶なフィルムやシートは通常30μm～3mm程度の厚みを有しており、厚みが増すほどヘイズの値は高い傾向にあるが、厚さ200μmのヘイズは通常10%未満である。

（樹脂積層体の延伸前加熱）

それぞれの形態の樹脂積層体において、冷却後のヘイズが上記の値を超えることは、冷却結晶化により大きな球晶等を形成している場合が多く、殆どの場合、延伸できない。その後に加熱して延伸できたとしても均一な延伸が困難である。

本発明に従い、次いで上記のいずれにしても40%未満のヘイズ値を有する樹脂積層体を40%以上のヘイズ値を与える程度にP G A樹脂の結晶化を伴う加熱を行

い、その後延伸すると、透明な成形体が得られる。原因は定かではないが、加熱により、ヘイズを40%以上になるまで結晶化させることでグリコール酸系樹脂が均一な結晶状態を形成し、斑のない延伸が可能になるものと考えられる。

5 加熱後のヘイズを40%未満に抑えようとしている場合に制限が生じ、均一な透明な成形物を得ることが困難な場合が多い。多層の場合は樹脂構成に大きな制限が与えられてしまう。

延伸前におけるヘイズ値の増加は、5%以上、さらには10%以上、特に20%以上であることが好ましい。

10 延伸に先立つ結晶化のための加熱方法は、赤外線加熱、熱風加熱、電磁加熱、熱媒加熱等の方法が適宜採用される。加熱温度は、PGA樹脂のT_{c1}（昇温過程結晶化温度）以上、より好ましくは、T_{c1}+1℃以上、更に好ましくはT_{c1}+5℃以上で、T_m（融点）未満が好ましい。より具体的には、80~200℃、特に90~150℃の範囲が好ましく採用される。この加熱工程と引き続く延伸工程は、連続であっても、不連続であっても構わない。

15 (延伸)

上記のようにして加熱結晶化によりヘイズが40%以上、特にPGA単独重合体を用いる場合には50%以上、に増加した不透明な樹脂積層体は次いで、製品多層延伸成形物の形態に応じた各種の延伸を伴う成形法に付される。前述したように本発明のPGA樹脂および他の熱可塑性樹脂層を含む多層延伸成形物は、フィルム、シート、その他の押出成形物、射出成形物、中空成形物などの各種形態を採り得る。フィルムとしては、延伸フィルムや熱収縮性フィルムが好ましい。シートは、真空成形や圧空成形などのシート成形法により、トレイやカップなどの容器に二次成形加工することができる。中空成形物としては、ブロー容器や延伸ブロー容器などがある。その他、インフレーション成形も用いられる。これら成形の過程で成形物は延伸される。延伸は、一軸、二軸（同時又は逐次）であることを問わず、好ましい延伸の程度は、成形物の用途によって異なるが、面積倍率として2倍以上、特に4~25倍程度であることが、強度の増大、ガスバリアー性の向上、耐水性の向上等の観点で好ましい。

30 延伸後においては、多層延伸成形物は、結晶延伸の効果として、その厚さによらずに、延伸前の40%以上から、10%以下に低下したヘイズ値を与えられる。

(後処理)

上記の延伸成形後必要に応じて熱固定などの後処理あるいは追加の樹脂層を設け

るためのラミネート加工、コーティングなどの後工程を行うこともできる。熱固定のための処理温度は、40°C～210°C程度が好ましく、PGA樹脂の融点以下、より好ましくはPGA樹脂の融点マイナス10～70°Cの範囲である。

ラミネート加工には、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、エクストルージョンラミネーション、ホットメルトラミネーション、ノンソルベントラミネーションなどが含まれる。

(ガスバリアー性の多層延伸成形物)

本発明により得られたガスバリアー性で透明な多層延伸成形物は、例えばPETを代表とするボトル用途、ラップや食肉包装などの包装フィルムなどに好適に用いられる。さらに、多層延伸成形物の主たる樹脂層をPGA樹脂と同様の生分解性樹脂とすることで生分解性かつガスバリアー性の多層成形物を提供できる。

[実施例]

以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明する。

以下の記載を含めて、本明細書中に記載の物性値は以下の方法による測定値に基づく。

(1) ヘイズ(%)：東京電色社製「HAZE METER TCH-III-DP」を用いて測定した。プリフォームは、縦に割り湾曲した凹面を入射光側に向けて測定した。ボトルは、胴部の平滑面を切り出し、内側面を入射光側に向けて測定した。

(2) パリソン表面温度：非接触式温度計（株式会社キーエンス製「IT2-50」）により測定した。

(3) 酸素透過度：Moccon社製「OX-TRAN 2-20」で測定した。ボトルについては、その口部にアダプターを用い、温度23°Cで、湿度はボトル内側が80%RH、ボトル外側が50%RHで測定した。また、フィルムについては、温度23°C、湿度80%RHで測定した。

(4) 热的特性

メトラー社製示差走査熱量計を用い、昇温降温させた際の以下のような熱量変化温度を熱的特性値として測定した。

T_g：昇温過程での熱量曲線の2次転移温度、

T_{c1}：昇温過程での結晶化による発熱ピークの極大点温度、

T_m：昇温過程での結晶の融解による吸熱ピークの極大点温度、

T_{c2}：降温過程での結晶化による発熱ピークの極大点温度。

(5) 溶融粘度

キャピラリー ($1\text{ mm}\phi \times 10\text{ mmL}$) を装着した東洋精機(株)製「キャピログラフ1-C」を用い、 270°C 、せん断速度 122 sec^{-1} で測定した。

(6) 重量平均分子量

昭和電工(株)製GPC測定装置「Shodex-104」を用いた。カラムは
5 昭和電工(株)製「HFI P 606M」×2本、溶離液は 5 mM トリフルオロ酢酸ナトリウム塩ヘキサフルオロイソプロパノール溶液、RI(示差屈折率)検出計を用いて測定した。分子量校正は、ポリメタクリル酸標準分子量試料を用いて行った。

(実施例1、2)

2つのシリンダを有する射出成形機を用いてPET(イーストマンコダック社製「グレード9921」、IV値(カタログ値: 0.8)とPGAホモポリマーA($T_{cl}: 90^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m: 221^{\circ}\text{C}$ 、溶融粘度: $920\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、重量平均分子量: 22万)のそれぞれを射出(溶融加工)し、冷却してPET/PGA/PET構成のU字パリソン(縦割り断面が「U」字形のボトルへの延伸ブロー成形用前駆体; 総重量28g、胴部肉厚3.7mm)を成形した。前記構成の全体においてPGAホモポリマーの占める割合は8重量%であった。

U字パリソンを延伸ブロー成形装置(SIDEL社製「SBO-1」)を用い、900BPH(1時間当たりボトル成形数900本)の速度で、表面温度がそれぞれ 97°C (実施例1)または 105°C (実施例2)になるまでIR(赤外線)加熱装置により再加熱し(昇温時間: 20秒、保持時間: 20秒)、その後直ちに 5°C の金型内で圧縮空気により延伸ブロー成形し、透明な 500 ml 容量のボトル(胴部肉厚0.4mm)を得た。射出し冷却後のU字パリソン胴部のヘイズ(%)、再加熱後のU字パリソン胴部のヘイズ(%)、ブロー成形後のボトルのヘイズ(%)を表1に示す。なお、再加熱後のU字パリソンのヘイズ(%)は、IR加熱装置から出た直後のU字パリソン(延伸ブロー成形用パリソンとは別の並列成形抜取品)を、液体窒素中で急冷して測定した。IR加熱装置から出た直後のU字パリソンの表面温度は、非接触式温度計で測定した。

[表1]

	U字パリソン			ボトル	
	冷却後 ヘイズ(%)	再加熱後 表面温度($^{\circ}\text{C}$)	再加熱後 ヘイズ(%)	ヘイズ (%)	酸素透過度 (cc/ボトル/日)
実施例1	38	97	84	3	0.05
実施例2	38	105	83	0.5	0.05

再加熱後のパリソンで80%超へと上昇したヘイズが、延伸ブロー成形後に3~

0. 5 %へと急激に低下して透明でガスバリアー性の良好なボトルが得られていることが注目される。

(実施例 3)

実施例 1 と同様にして、射出し冷却後の U 字パリソン (ヘイズは 38 %) を、5 5 °C で 24 時間加熱し、結晶化させた。ヘイズは 57 % であった。この U 字パリソンを室温から実施例 1 と同様に 97 °C まで再加熱後 (昇温時間: 20 秒、保持時間: 20 秒) 、プロー成形してボトルを得た。その結果を表 2 に示す。

[表 2]

U字パリソン				ボトル	
冷却後 ヘイズ(%)	再加熱後 表面温度(°C)	50°C、24時間加熱後 ヘイズ(%)	再加熱後 ヘイズ(%)	ヘイズ (%)	酸素透過度 (cc/ボトル/日)
38	97	57	84	1	0.05

(実施例 4)

10 PGA ホモポリマー A の代りに PGA/PLA (重量比: 95/5) コポリマー ($T_c 1 = 100^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 209^\circ\text{C}$ 、溶融粘度: 640 Pa · s、重量平均分子量: 18 万) を用い、再加熱温度への昇温時間を 35 秒、保持時間を 20 秒とする以外は実施例 1 と同様にして U 字パリソンを成形し、再加熱後プロー成形してボトルを得た。結果を表 3 に示す。

15 [表 3]

U字パリソン			ボトル	
冷却後 ヘイズ(%)	再加熱後 表面温度(°C)	再加熱後 ヘイズ(%)	ヘイズ (%)	酸素透過度 (cc/ボトル/日)
38	115	81	1	0.09

(実施例 5)

PGA ホモポリマー A の代りに PGA ホモポリマー ($T_c 1 = 93^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 220^\circ\text{C}$ 、溶融粘度: 1150 Pa · s、重量平均分子量: 24 万) を用いる以外は実施例 1 と同様にして U 字パリソンを成形し、再加熱後プロー成形してボトルを得た。結果を表 4 に示す。

[表 4]

U字パリソン			ボトル	
冷却後 ヘイズ(%)	再加熱後 表面温度(°C)	再加熱後 ヘイズ(%)	ヘイズ (%)	酸素透過度 (cc/ボトル/日)
38	95	84	1	0.05

産業上の利用可能性

上述したように、本発明によれば、ポリグコール酸樹脂の結晶延伸を効果的に利用することにより、ポリグリコール酸樹脂層を含むガスバリアー性の包装材料ないし容器として適した透明な多層延伸成形物が得られる。

請求の範囲

1. 少なくとも一層のポリグリコール酸樹脂層を含む樹脂積層体を加熱成形ならびに冷却後、再加熱して不透明化するまでポリグリコール酸樹脂層を結晶化させ、
5 その後再加熱した樹脂積層体を延伸することを特徴とする透明な多層延伸成形物の製造方法。
2. 冷却後の樹脂積層体が透明である請求項1に記載の製造方法。
- 10 3. 樹脂積層体に占めるポリグリコール酸樹脂層の割合が10重量%以下である請求項1または2記載の製造方法。
4. ポリグリコール酸樹脂層がガスバリアー性を有する程度に高いグリコール酸重合割合を有するポリグリコール酸樹脂からなる請求項1～3のいずれかに記載の
15 製造方法。
5. ポリグリコール酸樹脂層がグリコール酸単独重合体からなる請求項4に記載の製造方法。
- 20 6. 延伸直前の樹脂積層体のヘイズが40%以上である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
7. 樹脂積層体がポリグリコール酸樹脂層に加えて芳香族ポリエステル樹脂層を有する請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- 25 8. 樹脂積層体がポリグリコール酸樹脂層に加えて他の生分解性樹脂層を有する請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
9. 請求項1～8のいずれかの製造方法により得られた多層延伸成形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' B29C55/02, B29C49/22, B29C49/64, B32B27/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' B29C55/00-55/30, B32B27/36, B29C49/00-49/80, B29C51/00-51/46,
B29B11/00-11/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS PORIGURIKORUSAN/CT AND (KESSHOKA/CT OR SAIKANETSU/CT OR SAIKESSHOU/CT
OR SAIKESSHOKA/AL) (PORIGURIKORUSAN/CT OR PORIGURIKORUSAN? OR GURIKORUSAN?)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-136657 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claim 14; Par. Nos. [0001], [0013] to [0015], [0104] to [0109] & WO 2003/037624 A1	1-9
A	JP 3-43140 B2 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 01 July, 1991 (01.07.91), Full text & JP 61-47337 A	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 December, 2004 (24.12.04)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2005 (18.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014682

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-337772 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims 10 to 16; Par. Nos. [0044] to [0054] & EP 806283 A2 Claims 13 to 20; page 10, line 4 to page 11, line 58	1-9
A	JP 2003-20344 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Par. Nos. [0001], [0078] to [0092] & WO 2003/006335 A1	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014682

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

OR PORIGURIKORIDO?) AND (KESSHOKA/CT OR SAIKANETSU/CT OR SAIKESSHOU/CT OR SAIKESSHOKA/AL OR KANETSU/CT) AND (ENSHIN/CT OR ENSHIN?)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.C1' B29C55/02, B29C49/22, B29C49/64, B32B27/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.C1' B29C55/00-55/30	B32B27/36
B29C49/00-49/80	B29C51/00-51/46
B29B11/00-11/14	

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS ポリグリコール酸/CT AND (結晶化/CT OR 再加熱/CT OR 再結晶/CT OR 再結晶化/AL)
 (ポリグリコール酸/CT OR ポリグリコール酸? OR グリコール酸? OR ポリグリコリド?) AND (結晶化/CT OR
 再加熱/CT OR 再結晶/CT OR 再結晶化/AL OR 加熱/CT) AND (延伸/CT OR 延伸?)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-136657 A (吳羽化学工業株式会社) 2003. 05. 14, 請求項14, 【0001】, 【0013】 - 【0015】, 【0104】-【0109】 & WO 2003/037624 A1	1-9
A	JP 3-43140 B2 (東洋製罐株式会社) 1991. 07. 01, 全文 & JP 61-47337 A	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 12. 2004	国際調査報告の発送日 18. 1. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高崎 久子 4F 9635

電話番号 03-3581-1101 内線 3430



C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-337772 A (呉羽化学工業株式会社) 1998.12.22, 請求項10-16, 【0044】- 【0054】 & EP 806283 A2, 請求項13-20, 第10頁, 第4行-第11頁, 第58行	1-9
A	JP 2003-20344 A (呉羽化学工業株式会社) 2003.01.24, 【0001】 , 【0078】- 【0092】 & WO 2003/006335 A1	1-9